

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-073009

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.CI.

G02B 5/20

C08G 61/12

C09D165/00

(21)Application number : 07-227591

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.1995

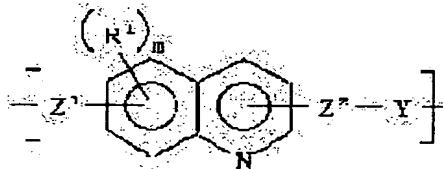
(72)Inventor : NOMURA YOSHIHIRO

URUNO MICHIO

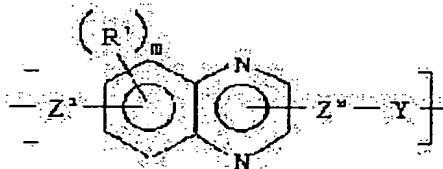
## (54) RESIN COMPOSITION FOR PROTECTIVE FILM OF COLOR FILTER AND COLOR FILTER USING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a resin compsn. for the protective film of a color filter having low hygroscopicity and excellent in heat resistance, transparency and moisture resistance by dissolving polyquinoline resin or polyquinoxaline resin in an org. solvent.



**SOLUTION:** Polyquinoline resin or polyquinoxaline resin is dissolved in an org. solvent. The polyquinoline resin or polyquinoxaline resin is a polymer having a quinoline ring or quinoxaline ring in each of the repeating units. The polyquinoline resin is preferably polyquinoline resin having repeating units represented by formula I. The polyquinoxaline resin is preferably polyquinoxaline resin having repeating units represented by formula II. In the formulae I, II, R1 is alkyl, aryl, etc., (m) is an integer of 0-5, each of Z1 and Z2 represents independently 'no chemical bond' or arylene, Y is -O- or -O-A-O- and A is arylene, hetero-arylene, etc.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-73009

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int. C.I. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 02 B 5/20	101		G 02 B 5/20	101
C 08 G 61/12	N L J		C 08 G 61/12	N L J
C 09 D 165/00	P K T		C 09 D 165/00	P K T

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-227591

(22)出願日 平成7年(1995)9月5日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 野村 好弘

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成  
工業株式会社五井工場内

(72)発明者 宇留野 道生

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成  
工業株式会社五井工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】カラーフィルター保護膜用樹脂組成物およびこれを用いたカラーフィルター

(57)【要約】

【課題】 低吸湿性で耐熱性、透明性及び耐湿性等の全ての要求特性を満足させることの可能な新規なカラーフィルター保護膜用樹脂組成物およびこれを用いたカラーフィルターを提供する。

【解決手段】 ポリキノリン樹脂又はポリキノキサリン樹脂を有機溶剤に溶解させてなるカラーフィルター保護膜用樹脂組成物およびこのカラーフィルター保護膜用樹脂組成物を用いたカラーフィルター。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリキノリン樹脂又はポリキノキサリン樹脂を有機溶剤に溶解させてなるカラーフィルター保護膜用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のカラーフィルター保護膜用樹脂組成物を用いたカラーフィルター。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カラーフィルター保護膜用樹脂組成物およびこれを用いたカラーフィルターに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、カラーフィルターを内蔵したカラー液晶表示素子が種々発表されている。このカラー液晶表示素子の作製にあたっては、ガラス等の透明基板上にカラーフィルターを設け、この上にインジウムチノキシド(ITO)等からなる無機薄膜を蒸着し、ホトリソグラフィー法によって、パターニングして透明電極を形成した後、液晶配向膜を形成し、さらにその上に液晶を配置する方法が主流になっている。この場合、カラーフィルターには、この上にITOを蒸着して、ホトリソグラフィー法で透明電極を形成するプロセスに耐え得るだけの耐熱性、耐薬品性が備わっていないため、ITOを蒸着する前にカラーフィルター上に保護膜を形成しておく必要がある。

【0003】 このカラーフィルター保護膜に要求される特性としては、耐熱性、耐薬品性の他にガラス基板やカラーフィルターとの密着性、コーティング性、透明性、耐傷性、耐湿性等があげられる。このうち、耐熱性は特に重要で、保護膜上にITO等の透明電極を蒸着により形成する際に、保護膜表面が、通常200℃以上に加熱されるため、この条件下で安定であることが必要である。また、この時保護膜の吸湿率が大きいと、吸湿した水分が可塑剤として作用し保護膜の耐熱性を低下させるため吸湿率の小さいことも重要な特性である。このことは、カラーフィルターの吸湿を防止するという点からも重要である。

【0004】 このような種々の特性に優れたカラーフィルター保護膜用材料としては、特開昭58-196506号公報や特開昭62-119501号公報記載のアクリル系樹脂、特開昭60-216307号公報、および特開平4-202418号公報記載のポリグリシジル(メタ)アクリレート系樹脂、特開昭63-131103号公報記載のメラミン樹脂、特開平1-261464号公報記載のエボキシ樹脂、その他ポリイミド樹脂等が提案されている。

【0005】 しかしながら、従来提案されている材料では、それぞれ欠点があり、すべての要求特性を満足するバランスのとれた材料は無い。例えば、アクリル系樹脂やメラミン樹脂では耐熱性が不十分であり、ITO等の

蒸着時に膜の表面にシワやクラックを生じるという問題点がある。またポリイミド樹脂は、耐熱性は優れるものの透明性が不十分で、着色しやすく、また吸湿率が高いという問題点がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 請求項1記載の発明は前記した従来の材料の欠点を解決し、低吸湿性で耐熱性、透明性及び耐湿性等の全ての要求特性を満足させることの可能な新規なカラーフィルター保護膜用樹脂組成物を提供するものであり、請求項2記載の発明は、これを用いたカラーフィルターを提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明におけるカラーフィルター保護膜用樹脂組成物は、ポリキノリン樹脂又はポリキノキサリン樹脂を有機溶剤に溶解させてなるものである。また、本発明は、このカラーフィルター保護膜用樹脂組成物を用いたカラーフィルターに関する。

## 【0008】

【発明の実施の態様】 本発明におけるポリキノリン樹脂又はポリキノキサリン樹脂は、繰り返し単位中にキノリン環又はキノキサリン環を有する重合体である。本発明におけるポリキノリン樹脂としては、例えば、米国特許第4,000,187号明細書、米国特許第5,017,677号明細書、米国特許第5,247,050号明細書、マクロモレキュールズ(Macromolecules)14巻(1981年),870-880ページ(J.K.Stille)等に合成法と共に記載されている。本発明におけるポリキノキサリン樹脂としては、例えば、J.Macromol.Sci.-Rev.Macromol.Chem.1971,C6,1(P.M.Hergenrother)、Encyclopedia of Polymer Science and Technology;Interscience:New York,1969,vol.11p389(J.K.Stille)、Polymer Eng. and Sci.1976,16,303(P.M.Hergenrother)、特開平3-122124号公報、特開平5-295114号公報等に合成法と共に記載されている。

【0009】 また、ポリキノリン樹脂は、上記した方法とは別に、キノリン環を有するジフルオロモノマ、ジオールモノマ及び必要に応じて用いるモノフルオロモノヒドロキシモノマ(通常、フルオロ基とヒドロキシ基とが、ほぼ当量となるような使用割合で、各モノマを使用する)と塩基とを、無水溶媒中で加熱し、共沸的に水を除去することにより、製造することもできる。また、モノフルオロモノヒドロキシモノマと塩基とを、無水溶媒中で加熱し、共沸的に水を除去することにより、製造することもできる。このときの、加熱条件は、使用する溶媒の共沸温度/還流温度を考慮して、適宜決定されるが、通常、100~250℃で、1~24時間とされる。

【0010】 キノリン環を有するジフルオロモノマとしては、例えば、2-(2-フルオロフェニル)-5-フルオロ-4-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフ

エニル) - 5-フルオロ-4-フェニルキノリン、4-(2-フルオロフェニル)-5-フルオロ-2-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-7-フルオロ-4-フェニルキノリン、2,4-ジフルオロキノリン、2,7-ジフルオロキノリン、2,5-ジフルオロキノリン、2,7-ジフルオロ-6-フェニルキノリン、4-(4-フルオロフェニル)-7-フルオロキノリン、6,6'-ビス[2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]、6,6'-ビス[2-(2-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]、6,6'-ビス[2-(4-フルオロフェニル)-4-tert-ブチルキノリン]、6,6'-ビス[4-(4-フルオロフェニル)-2フェニルキノリン]、6,6'-ビス-4-フルオロキノリン、6,6'-ビス[4-(4-フルオロフェニル)-2-(2-ビリジル)キノリン]、6,6'-ビス-2-フルオロキノリン、6,6'-ビス[4-(4-フルオロフェニル)-2-(メチル)キノリン]、6,6'-ビス[2-フルオロ-4-フェニルキノリン]、オキシ-6,6'-ビス[2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]、1,4-ベンゼン-ビス-2,2-[4-(4-フルオロフェニル)キノリン]、1,4-ベンゼン-ビス-2,2-[4-フルオロキノリン]、1,4-ベンゼン-ビス-4,4-[2-(4-フルオロフェニル)キノリン]、1,1,1,3,3-ヘキサフルオロイソプロピリデン-ビス-[(4-フェノキシ-4-フェニル)-2-(4-フルオロキノリン)]等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0011】ジオールモノマとしては、例えば、レゾルシノール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、3,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジヒドロキシビフェニル、メチル-2,4-ジヒドロキシベンゾエート、イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールA)、ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールAF)、トリフルオロイソプロピリデンジフェノール、フェノールフタレン、フェノールレッド、1,2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ジ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-

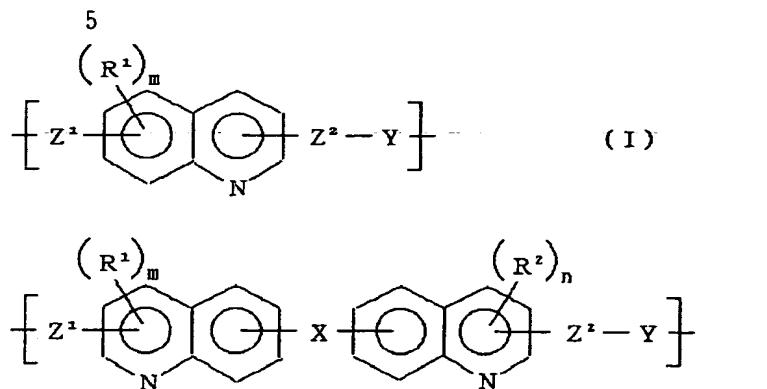
ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0012】モノフルオロモノヒドロキシモノマとしては、例えば、2-(4-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシ-4-フェニルキノリン、2-(2-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシ-4-フェニルキノリン、4-(2-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシ-2-フェニルキノリン、2,3-ジフェニル-4-(2-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシキノリン、2,3-ジフェニル-4-(4-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシキノリン、2,3-ジフェニル-6-(4-フルオロフェニル)-4-ヒドロキシキノリン、7-フルオロ-2-ヒドロキシキノリン、7-フルオロ-2-ヒドロキシ-4-フェニルキノリン、7-(4-フルオロフェニル)-2-ヒドロキシ-4-フェニルキノリン、7-フルオロ-4-ヒドロキシ-2-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-4-ヒドロキシ-3-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシ-3-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-8-ヒドロキシ-3-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-8-ヒドロキシキノリン、2-(2-フルオロフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)キノリン等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0013】溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレア、ジメチルスルフオキシド、スルホラン、ジフェニルスルホン、トルエン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。塩基としては、例えば、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、金属ハイドライド、金属アマイド、ブチルリチウム等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0014】ポリキノリン樹脂としては、取扱性、電気特性、低吸湿性等の点から、下記の一般式(I)又は一般式(II)

【化1】

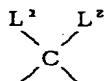


【式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリルオキシ基、ホルミル基(-COH)、ケトン基(-COR<sup>3</sup>)、エステル基(-CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>若しくは-O-COR<sup>5</sup>)、アミド基(-N R<sup>6</sup>COR<sup>7</sup>若しくは-CO-NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>)、ヘテロアリール基、シアノ基又は2つがつながって形成される不飽和結合\*

-O-、 -S-、 -CO-、 -SO-、 -SO<sub>2</sub>-、

-A-、 -(O-A)<sub>q</sub>O- 又は -Q-

(但し、qは1~3の整数であり、Aは、-Ar<sup>1</sup>- (アリーレン基)、-Hr<sup>1</sup>- (ヘテロアリレン基)、-Ar<sup>1</sup>-O-Ar<sup>1</sup>-、-Ar<sup>1</sup>-CO-Ar<sup>1</sup>-、-Ar<sup>1</sup>-S-Ar<sup>1</sup>-、-Ar<sup>1</sup>-SO-Ar<sup>1</sup>-、-Ar<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>-Ar<sup>1</sup>-又は-Ar<sup>1</sup>-Q-Ar<sup>1</sup>を示し、Qは【化3】



(L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>はメチル基、トリフルオロメチル基又は2つがつながって形成される不飽和結合を含んでいてもよい2価の炭化水素基を示す)を示し、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、無し(化学結合)又はアリーレン基を示し、Yは、-O-又は-O-A-O-を示す]で表される繰り返し単位を有するポリキノリン樹脂が好ましい。

【0015】上記一般式(I)又は一般式(II)の定義中で、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、シクロベンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ウンデシル

\*合を含んでいてもよい2価の炭化水素基を示し(但し、R<sup>3</sup>~R<sup>9</sup>は、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す)、m及びnは、各々独立に0~5の整数であり、Xは、無し(化学結合)、

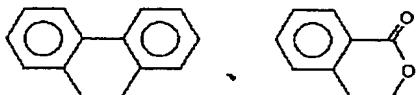
【化2】

基、ドデシル基、ドコシル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ジフェニルフェニル基等が挙げられる。ヘテロアリール基としては、例えば、ピリジル基、キノリニジル基、ピラジル基等が挙げられる。

【0016】R<sup>1</sup>が2つ、R<sup>2</sup>が2つ、並びにL<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>がそれぞれ2つ、つながって形成される、不飽和結合を含んでいてもよい2価の炭化水素基としては、例えば、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基、1,5-ペンチレン基等のアルキレン基、

【化4】

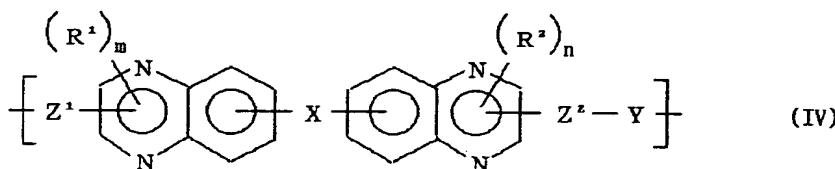
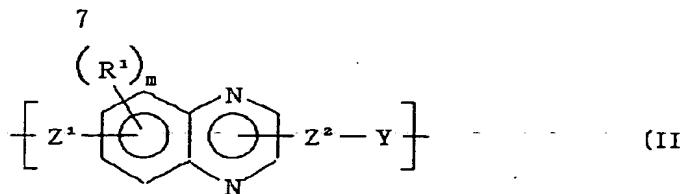
-CH=CH-CH=CH-、



などが挙げられる。

【0017】ポリキノキサリン樹脂としては、取扱性、電気特性、低吸湿性等の点から、下記の一般式(III)又は一般式(IV)

【化5】



〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>、X、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Y、m及びnは、上記一般式(I)、一般式(II)におけると同意義である〕で表わされるポリキノキサリン樹脂が好ましい。

【0018】ポリキノリン樹脂及びポリキノキサリン樹脂の分子量は、本発明の組成物を基体に均一な膜として塗布することができる限り特に限定されないが、ゲルバーミューションクロマトグラフィ(GPC)により標準ポリスチレンの検量線を使用して測定したときの重量平均分子量が、通常10,000～1,000,000であり、好ましくは20,000～200,000である。樹脂の分子量は、形成する硬化塗膜の膜厚、塗布方法等の塗膜形成の目的や条件に応じて適宜選択することができる。数平均分子量では、1,000～400,000であることが好ましく、5,000～200,000であることがより好ましい。

【0019】本発明におけるカラーフィルター保護膜用樹脂組成物には、密着性の向上のために官能性シランカップリング剤を含有させることができることが好ましい。官能性シランカップリング剤としては、ビニル基、メタクリロイル基、水酸基、カルボキシリ基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシランカップリング剤、具体的にはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アーリソシアナートプロピルトリエトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。特にエポキシ基を有するシランカップリング剤が密着性、耐薬品性等に優れているため好ましい。これらの官能性シランカップリング剤は、1種類のみで用いても、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0020】前記官能性シランカップリング剤の使用量は、ポリキノリン樹脂又はポリキノキサリン樹脂100重量部に対して、1～50重量部であり、特に好ましくは5～30重量部である。少なすぎると密着性が不十分となる傾向があり、多すぎる場合は塗布性や耐熱性が低下する傾向がある。

【0021】本発明のカラーフィルター保護膜用樹脂組成物は、有機溶剤に溶解した形態で使用される。本発明におけるカラーフィルターは、本発明におけるカラーフ

ィルター保護膜用樹脂組成物をカラーフィルター基材に塗布し、加熱乾燥により溶剤を除去することによって保護膜を形成して作製することができる。

【0022】溶剤としては、ポリキノリン樹脂又はポリキノキサリン樹脂を溶解し、かつこれらの成分と反応しないものであれば、特に限定されるものではない。具体例としては、フェノール、クレゾール等の芳香族系溶剤；シクロペントノン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤；テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤；アーブチロラクトン等のエステル系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤のうち、ケトン系溶剤およびアミド系溶剤が好ましく、単独で、または、2種類以上を混合して使用することができる。ポリキノリン樹脂又はポリキノキサリン樹脂を溶剤に溶解して、組成物溶液を調製する方法は特に限定されるものではなく、混合、攪拌、加熱等により溶解される。

【0023】このようにして組成物溶液を調製する場合の溶剤の使用量は、塗布に供せられる最終的な組成物溶液全量のうち60～99重量%とすることが好ましい。溶剤が少なすぎると固形分濃度が高すぎて塗膜の透明性が低下したりする場合があり、99重量%を越える場合は固形分濃度が低すぎて、塗膜の平滑性が低下する場合がある。

【0024】また、本発明の組成物には必要に応じて、シリコーン系またはフッ素系等の界面活性剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤等を添加することもできる。

【0025】本発明の組成物溶液を塗布する方法は特に限定されず、浸漬法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の他、スクリーン印刷、オフセット印刷等の印刷による塗布方法等により基材に塗布することができる。

【0026】本発明の組成物の加熱乾燥条件は組成物の各成分の具体的種類、配合割合等によって適宜選択されるが、通常、50～300℃で0.1～10時間、好ましくは100～250℃で1～5時間程度である。

【0027】本発明の組成物により形成される硬化塗膜はガラス、金属、プラスチック等の種々の材料に対して優れた密着性を示し、平滑、強靭で耐光性、耐熱性、耐水性、耐溶剤性、透明性に優れているため、ゼラチン、グリューラー、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂等の種々のバインダー樹脂を染料による染色や、顔料分散によって着色して得られる種々のカラーフィルタの表面保護層、防染保護層として有用である。カラーフィルター保護膜は加熱硬化後の膜厚が0.005~30μm、好みくは0.1~10μm程度となるように、適宜、塗布して用いることができる。

#### 【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0029】合成例1 [6-クロロ-2-(4'-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン] の合成】  
温度計、攪拌器、塩化カルシウム管及び水分除去のためのディーンスターク管を付けた水冷式の冷却管並びに乾燥窒素導入管を備えた2リットルの3つロフラスコに、2-アミノ-5-クロロベンゾフェノン695.0g(3.00モル)、4-フルオロアセトフェノン456.0g(3.30モル)、p-トルエンスルホン酸47.62g(0.25モル)を仕込み、窒素下で165℃で4時間加熱しながら攪拌した。加熱中、水と共に留出してくる黄色の4-フルオロアセトフェノンを水と分離し反応系に戻した。さらに、190℃で2時間加熱し、次いで120℃に冷却し、反応混合物を、10リットルの9.5%エタノールを激しく攪拌させている中に投入し、次いで、濾過により採取した粗製物を1リットルのエタノールで洗浄した。得られた固体を真空乾燥器により80℃で16時間乾燥させ目的化合物である6-クロロ-2-(4'-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン) (mp 141.0~142.1℃) を969g(収率97%) 得た。

【0030】合成例2 [6, 6'-ビス(2-(4'-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン)] の合成】  
温度計、攪拌器、塩化カルシウム管及び水分除去のためのディーンスターク管を付けた水冷式の冷却管並びに乾燥窒素導入管を備えた1リットルの3つロフラスコに、6-クロロ-2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン100.0g(0.3モル)、ビス(トリフェニルfosfin)ニッケルジクロライト2.7279(4.16ミリモル)、ヨウ化ナトリウム5.60

10 g(37.48ミリモル)、トリフェニルfosfin 32.76g(133.2ミリモル)、活性亜鉛粉末12.52g(191.6ミリモル)及びN-メチル-2-ピロリドン(344ミリリットル)を仕込み、窒素下で70℃で16時間加熱しながら攪拌した。次いで、N-メチル-2-ピロリドン(40ミリリットル)を加え170℃に昇温し、反応混合物をセライトを通して濾過した。母液を-20℃に冷却し、生成物を濾過により採取した黄色の固体を冷エタノール/メチレンクロライド(重量比3/1)で洗浄し、真空乾燥器により100℃で乾燥させ目的化合物である6, 6'-ビス(2-(4'-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン)(mp 280~282℃)を76.3g(収率85%)。

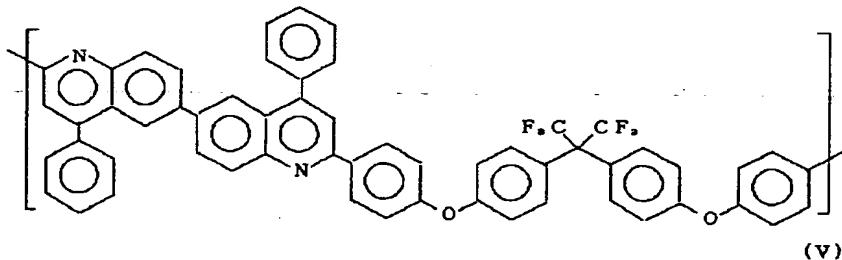
#### 【0031】合成例3 (ポリキノリンの合成)

6, 6'-ビス(2-(4'-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン)74.3g(0.124モル、1.03当量)、4, 4'-(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー-2, 2-プロピリデン)ビスフェノール40.6g(0.121モル、1.00当量)、無水炭酸カリウム25g(0.181モル、1.5当量)を1リットルのステンレスフラスコに加え、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン450ミリリットル、トルエン90ミリリットルをさらに加えた。塩化カルシウム管、および水分除去のためのディーンスターク管をつけた水冷式の冷却管、乾燥窒素導入管、メカニカルスターラ、温度計を設置した。オイルバスを使用し、24時間加熱環流し、さらに24時間トルエンとともに系中の水分を留去した。溶液は最初は黄色であったが、段々茶褐色に変わり、この段階で黒色になった。さらに反応温度を200℃まで上げ、6時間反応させた。反応溶液は黒色から粘度の上昇とともに深青色に変わっていた。N-メチル-2-ピロリドン650ミリリットルを加えて希釈し冷却することによって反応を停止した。得られたポリマー溶液を精製するために、水中へ投入し沈殿させた。引き続いて、50℃の水中で2時間攪拌し洗浄することを3度繰り返したのち、ポリマーをろ別し、60℃の真空乾燥機で一昼夜乾燥させた。ポリマーの収量は101.1g(89.0%)であった。このものの重量平均分子量は、ポリスチレン換算で87,000であった。

【0032】得られたポリマーは、下記式(V)の繰り返し単位を有するものである。

#### 【化6】

11



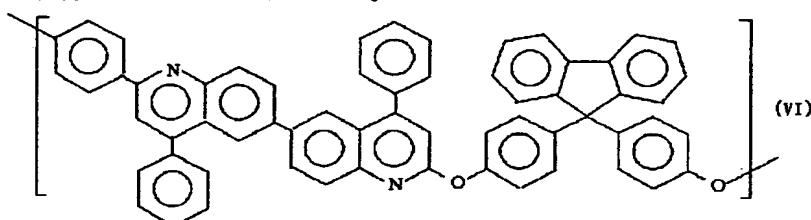
## 【0033】合成例4（ポリキノリンの合成）

メカニカルスター、凝縮器と窒素導入管を付けたディーンスターク管並びに温度計を備え付けた2リットルの丸底三ツ口フラスコに、6, 6'-ビス(2-(4'-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン) 114.75 g (0.9225モル、1.03当量)、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン 66.0472 g (0.18848モル、1.00当量)、炭酸カリウム 39.1 g (0.28モル、1.5当量)、N-メチルピロリドン 705ミリリットル、トルエン 421ミリリットルを仕込んだ。反応混合物は窒素雰囲気下で15時間加熱された。トルエンがディーンスターク管によって除かれ、反応混合物はさらに200℃で12時\*

- \*間加熱された。ついで、反応混合物はN-メチルピロリドンで希釈され、室温まで冷却された。得られたポリマー溶液を3倍容量のアセトンにゆっくり注ぐことによりポリマーを凝縮された。ポリマーを濾過して集め、N-メチルピロリドンに溶解し、三倍容量の水で凝縮した。また、ポリマーが集められ真空下130℃で12時間乾燥した。ポリマーの収量は170g (99%) であった。このものの数平均分子量は、ポリスチレン換算で46,900、ガラス転移点は約306℃であった。

【0034】得られたポリマーは、下記式(VI)の繰り返し単位を有するものである。

## 【化7】



## 【0035】実施例1

合成例3で得られたポリキノリン樹脂100重量部に対し、マーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン(SH-6040; 東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)商品名)10重量部、シクロヘンタノン1250重量部を加えて室温で均一に混合、溶解させ、カラーフィルター保護膜用樹脂組成物を得た。この溶液を、孔径0.2μmのメンブランフィルタで濾過した後、スピンドルを用いてガラス板(ダウコーニング社 7059材、無アルカリガラス)上に回転数700rpmで回転塗布した。塗布後、ガラス板を200℃のクリーンオーブン中にて1時間処理し、塗膜を乾燥させた。得られた塗膜は無色透明であった。触針式膜厚計(Surfcom; 東京精密(株)商品名)によって測定した膜厚は2.3μmであった。塗膜の400nmにおける吸収スペクトルを塗布したものと同じガラス板をリファレンスとして測定したところ、光線透過率は95%以上であった。

【0036】次に、前記のカラーフィルター保護膜用樹脂組成物を一般的に知られている方法で作製したカラーフィルター基材上に塗布した後、加熱乾燥して保護膜を形成し、保護膜付きカラーフィルターの特性を調べた。すなわち、カラーフィルター基材は透明ガラス基板上に

- ゼラチンと重クロム酸カリウム溶液を用いて、常法によりストライプ状の赤、緑、青の3色の染色式カラーフィルター(ストライプ幅100μm)を作製したものである。この基材の表面凹凸を触針式膜厚計(Surfcom; 東京精密(株)商品名)によって測定したところ、1.0μmであった。次に、このカラーフィルター基材上に前記のカラーフィルター保護膜用樹脂組成物を700rpmで回転塗布し、200℃で1時間乾燥することにより保護層を形成した。このようにして作製された保護膜付きカラーフィルター上に、インジウムチンオキシド(ITO)を常法に従い蒸着した。このITOがついたカラーフィルターを光学顕微鏡で詳細に観察したが、カラーフィルターや保護膜にシワやクラック等は全く認められなかった。

【0037】さらに、このITOがついたカラーフィルターを湿度100%の雰囲気下に2週間放置した後、液晶配向膜(STX-24、日立化成工業(株)商品名)をスピンドルにより乾燥後の膜厚が0.05μmとなるように塗布し、200℃のホットプレート上で10分間乾燥させ成膜した。この後、カラーフィルターを光学顕微鏡で詳細に観察したが、カラーフィルターや保護膜に異常は全く認められなかった。

### 【0038】実施例2

合成例4で得られたポリキノリン樹脂100重量部に対し、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(SH-6040; 東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)商品名)10重量部、N-メチルビロリドン1500重量部を加えて室温で均一に混合、溶解させ、カラーフィルター保護膜用樹脂組成物を得た。この溶液を、孔径0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルタで濾過した後、スピンドルを用いてガラス板(ダウコーニング社7059材、無アルカリガラス)上に回転数700 rpmで回転塗布した。塗布後、ガラス板を200℃のクリーンオーブン中にて1時間処理し、塗膜を乾燥させた。得られた塗膜は無色透明であった。触針式膜厚計(Surfcom; 東京精密(株)商品名)によって測定した膜厚は2.5  $\mu\text{m}$ であった。塗膜の400 nmにおける吸収スペクトルを塗布したものと同じガラス板をリファレンスとして測定したところ、光線透過率は95%以上であった。

【0039】次に本実施例で調製した前記カラーフィルター保護膜用樹脂組成物を一般的に知られている方法で作製したカラーフィルター基材上に塗布した後、加熱硬化して保護膜を形成し、保護膜付カラーフィルターの特性を調べた。カラーフィルター基材は透明ガラス基板上にゼラチンと重クロム酸カリウム溶液を用いて、常法によりストライプ状の赤、緑、青の3色の染色式カラーフィルターがついた基材を作製した（ストライプ幅100μm）。この基材の表面凹凸を触針式膜厚計（Surfco<sup>m</sup>；東京精密(株)商品名）によって測定したところ、

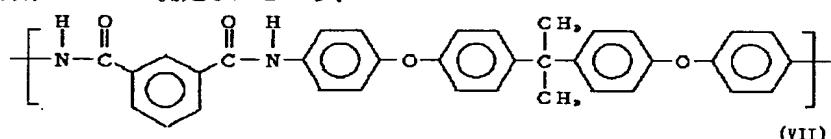
て詳細に観察したが、カラーフィルターや保護膜にシリコーンやクラック等は全く認められなかった。

【040】さらに、このITOがついたカラーフィルターを湿度100%の雰囲気下に2週間放置した後、液晶配向膜(STX-24、日立化成工業(株)商品名)をスピンドルコートにより乾燥後の膜厚が0.05μmとなるように塗布し、200℃のホットプレート上で10分間乾燥させ成膜した。この後、カラーフィルターを光学顕微鏡で詳細に観察したが、カラーフィルターや保護膜に異常は全く認められなかった。

### 【0041】比較例1

下記式(VII)で表わされる繰り返し単位を有し、重量平均分子量(ポリスチレン換算)が約80,000であるボリアミド樹脂100重量部に対してN-メチルピロリドンが1500重量部になるように合成された反応液にアーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン(SH-6040;東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)商品名)10重量部を加えて室温で均一に混合、溶解させた。

【化 8】



【0042】この溶液を、孔径0.2μmのメンブランフィルタで濾過した後、スピンドルを用いてガラス板（ダウコーニング社 7059材、無アルカリガラス）上に回転数700rpmで回転塗布した。塗布後、ガラス板を200℃のクリーンオーブン中にて1時間処理し、塗膜を硬化させた。得られた塗膜は黄色であった。触針式膜厚計（Surfcom；東京精密（株）商品名）によって測定した膜厚は2.4μmであった。塗膜の400nmにおける吸収スペクトルを塗布したものと同じガラス板をリファレンスとして測定したところ、光線透過率は40%であった。次に本比較例で調製した組成物溶液を一般的に知られている方法で作製したカラーフィルター基材上に塗布した後、加熱硬化して保護膜を形成し、保護膜付きカラーフィルターの特性を調べた。カラーフィルター基材は透明ガラス基板上にゼラチンと重クロム酸カリウム溶液を用いて、常法によりストライプ状の赤、緑、青の3色の染色式カラーフィルターがついた基材を作製した（ストライプ幅100μm）。この基材の表面

凹凸を触針式膜厚計 (Surfcom; 東京精密(株)商品名) によって測定したところ、1.0  $\mu\text{m}$  であった。

【0043】次に、このカラーフィルター基材上に前記組成物溶液を700rpmで回転塗布し、200℃で1時間硬化することにより保護層を形成した。このようにして作製された保護膜付きカラーフィルター上に、インジウムチンオキシド(ITO)を常法に従い蒸着した。このITOがついたカラーフィルターを光学顕微鏡で詳細に観察したが、カラーフィルターや保護膜にシワやクラック等は全く認められなかった。さらに、このITOがついたカラーフィルターを湿度100%の雰囲気下に2週間放置した後、液晶配向膜(STX-24、日立化成工業(株)商品名)をスピンドルコートにより乾燥後の膜厚が0.05μmとなるように塗布し、200℃のホットプレート上で10分間乾燥させ成膜した。この後、カラーフィルターを光学顕微鏡で詳細に観察したが、カラーフィルターに吸湿が原因と考えられる色抜けが見られた。

### 【0 0 4 4】 比較例 2

重量平均分子量（ポリスチレン換算）80,000のボリメタクリル酸グリシル100重量部、無水トリメリット酸10重量部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（SH-6040；東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）商品名）1.0重量部、エチルセロソルブアセテート580重量部を室温で均一に混合溶解し、得られた溶液を実施例と同様にしてガラス板上に塗布、加熱硬化させた。得られた塗膜は無色透明であった。触針式膜厚計によって測定した膜厚は2.0  $\mu\text{m}$ であった。塗膜の400nmにおける吸収スペクトルを塗布したものと同じガラス板をリファレンスとして測定したところ、光線透過率は95%以上であった。

【0045】次に本比較例で調製した組成物溶液を一般的に知られている方法で作製したカラーフィルター基材上に塗布した後、加熱硬化して保護膜を形成し、保護膜付きカラーフィルターの特性を調べた。カラーフィルター基材は透明ガラス基板上にゼラチンと重クロム酸カリウム溶液を用いて、常法によりストライプ状の赤、緑、青の3色の染色式カラーフィルターがついた基材を作製した（ストライプ幅100  $\mu\text{m}$ ）。この基材の表面凹凸を触針式膜厚計（Surfcom；東京精密（株）商品名）によって測定したところ、1.0  $\mu\text{m}$ であった。次に、このカラーフィルター基材上に前記組成物溶液を700rpmで回転塗布し、200°Cで1時間硬化することにより保

護層を形成した。このようにして作製された保護膜付きカラーフィルター上に、インジウムチンオキシド（ITO）を常法に従い蒸着した。このITOがついたカラーフィルターを光学顕微鏡で詳細に観察したが、保護膜にシワおよびクラックが発生していた。

【0046】さらに、このITOがついたカラーフィルターを湿度100%の雰囲気下に2週間放置した後、液晶配向膜（STX-24、日立化成工業（株）商品名）をスピンドルコートにより乾燥後の膜厚が0.05  $\mu\text{m}$ となるよう塗布し、200°Cのホットプレート上で10分間乾燥させ成膜した。この後、カラーフィルターを光学顕微鏡で詳細に観察したが、カラーフィルターに吸湿が原因と考えられる色抜けが見られた。

#### 【0047】

【発明の効果】請求項1におけるカラーフィルター保護膜用樹脂組成物から形成される塗膜は、透明性、耐熱性に優れるとともに耐湿性に極めて優れている。請求項2におけるカラーフィルタは、請求項1におけるカラーフィルター保護膜用樹脂組成物を用いて形成され、前記樹脂組成物から形成される塗膜と同様の特長を示す。これは、ポリキノリン樹脂が透明性に優れるとともに耐熱性が高く、吸湿性が低いため、耐湿性に優れることによる。